

⑤1

Int. Cl. 2:

B 32 B 27/08

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 29 D 9/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 44 209 A 1

①1

Offenlegungsschrift 26 44 209

②1

Aktenzeichen:

P 26 44 209.1

②2

Anmeldetag:

30. 9. 76

④3

Offenlegungstag:

12. 5. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

31. 10. 75 Japan 50-130483

⑤4

Bezeichnung:

Verbundfolie

⑦1

Anmelder:

Toray Industries, Inc., Tokio

⑦4

Vertreter:

Schauenberg, G., Rechtsanw., 6200 Wiesbaden-Biebrich

⑦2

Erfinder:

Yabe, Kenji; Asakura, Masayoshi; Mekata, Kenji; Soda, Atsuhiko; Otsu, Shige (Japan)

DT 26 44 209 A 1

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verbundfolie mit einer Basisfolie aus Polypropylen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Zwischenschicht aus einem Polymeren (B) aus einem modifizierten Polyolefin und eine Außenschicht aus einem Polymeren (A) aus einem verseiften Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat, das 20 bis 50 Mol-Prozent Äthyleneinheiten enthält und zu wenigstens 90% verseift ist, aufweist, wobei die Schichten der Polymeren (A) und (B) im wesentlichen nur in einer Richtung orientiert sind, während die Polypropylenbasisfolie (C) biaxial orientiert ist.
2. Verbundfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dickenverhältnis der Schichten A : B : C 1 : 0,05-10 : 5-40 beträgt.
3. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerenschicht (A) eine Heißsiegelschicht (D) trägt.
4. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerenschicht (A) aus einem

· 2.

Mischpolymerisat mit 25 bis 40 Mol-Prozent Äthylen-einheiten aufgebaut ist.

5. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere (A) aus einem Mischpolymerisat besteht, das wenigstens zu 95% verseift ist.
6. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere (A) eine Grenzviskositätszahl von 0,07 bis 0,17 l/g aufweist.
7. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus dem Polymeren (A) Zusätze wie Stabilisatoren, Antioxydationsmittel, Weichmacher, Pigmente, Kristallisationsmittel, Antistatika und Schmiermittel enthält.
8. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere (A) aus einem Mischpolymerisat besteht, das zusätzliche Polymere enthält.
9. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere (B) aus einem

- 3 -

Polyolefin besteht, das funktionelle polare Gruppen enthält.

10. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere (B) aus einem Polyolefin besteht, das mit mindestens einem Monomer aus der Gruppe der α, β -äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren pfropfpolymerisiert ist, oder aus Mischpolymerisaten von Äthylen mit Acrylsäure, Methacrylsäure, α, β -ungesättigten Carbonsäuren und/oder deren Metallsalzen, besteht.
11. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere (C) der Basisschicht, aus einem Mischpolymerisat aus Propylen und Äthylen, Buten, Hexen und/oder anderen α -Olefinen, besteht.
12. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere (C) der Basisschicht eine Grenzviskositätszahl von 1,8 bis 2,3 dl/g besitzt.
13. Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 12,

.4.

dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht aus dem Polymeren (C) Zusatzstoffe wie Antioxydationsmittel, Antistatika, Pigmente, Weichmacher und Schmiermittel, enthält.

14. Verfahren zur Herstellung einer Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymere (A) und (B) coextrudiert und auf eine vorgefertigte einseitig gestreckte Folie des Polymeren (C) aufextrudiert.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man in den orthogonalen Richtung zur bereits durchgeführten Streckrichtung verstreckt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymeren (A) und (B) auf eine längsgestreckte Folie aus dem Polymeren (C) aufbringt.



GERHARD. SCHAUENBERG

Rechtsanwalt

KALLE Niederlassung der Hoechst AG

6202 WIESBADEN-BIEBRICH 28. Sept. 1976

Rheingaustraße 190

Telefon (061 21) 68 55 51

WLJ-Dr. Kn-df

K 2499A

.5.

2644209

TORAY INDUSTRIES, Inc.
2, Nihonbashi-Muromachi 2-chome
Chuo-ku, Tokyo, 103 Japan

Verbundfolie

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbundfolie, die außer einer guten Wasserfestigkeit und guten mechanischen Eigenschaften auch noch eine ausgezeichnete Gasundurchlässigkeit aufweist.

Verseifte Äthylen/Vinylacetat-Mischpolymerisate (im folgenden als "Polymer A" bezeichnet) werden zur Herstellung von Folien mit Gasbarriere-Eigenschaften verwendet, und zwar sowohl unverstreckte als auch in einer Richtung wenig, d.h. auf weniger als 1,8 der ursprünglichen Länge, verstreckte Folien. Da diese Folien nur sehr wenig wasserfest sind, werden sie normalerweise unter Verwendung geeigneter Kleber mit Polyolefin- und/oder Polyesterfolien kaschiert. Die kaschierten Folien haben jedoch verschiedene Nachteile. Wenn man die kaschierte Folie zur Verpackung einer wasserhaltigen Ware verwendet

709819/0895

- 6.

oder sie bei hohen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt, bilden sich auf der Oberfläche der Verbundfolie in kurzer Zeit kleine Falten und Kräuselungen, die durch Absorption von Wasser durch das Polymere A entstehen, und die Folie löst sich schließlich in ihre einzelnen Schichten auf, was man auch als Delaminierung bezeichnet.

Da die Schicht aus dem Polymeren A in den meisten Fällen mehr als 15µm dick sein muß, um eine möglichst geringe Gasundurchlässigkeit zu gewährleisten, wird die laminierte Folie außerdem recht dick und läßt sich hierdurch für viele Anwendungszwecke nicht gut verarbeiten.

Bei Kaschierungen unter Verwendung von Klebern ergeben sich manchmal herstellungstechnische Schwierigkeiten, da sich Falten, Lufteinschlüsse, Lösungsmittelreste und dgl. nur schwer vermeiden lassen und die Klebefestigkeit nicht immer gleichmäßig ist. Außerdem werden die Produktionskosten der kaschierten Folie sehr hoch, weil die Ausbeute geringer ist.

Angesichts dieser Nachteile war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte Verbundfolie zu schaffen,

-7.

die eine ausgezeichnete Gasundurchlässigkeit aufweist.

Gelöst wird die vorstehend genannte Aufgabe durch eine Verbundfolie mit einer Basisfolie aus Polypropylen, deren kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß sie eine Zwischenschicht aus einem Polymeren B aus einem modifizierten Polyolefin und eine Außenschicht aus einem Polymeren A aus einem verseiften Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat, das 20 bis 50 Mol-Prozent Äthyleneinheiten enthält und zu wenigstens 90% verseift ist, aufweist, wobei die Schichten der Polymeren A und B im wesentlichen nur in einer Richtung orientiert sind, während die Polypropylenbasisfolie biaxial orientiert ist. Die Dicke der einzelnen Schichten im Verbund A : B : C entspricht vorzugsweise 1 : 0,05-10 : 5-40.

Außer ihrer ausgezeichneten Gasundurchlässigkeit weist die Verbundfolie gemäß der vorliegenden Erfindung noch weitere Vorteile auf.

Die Verbundfolie mit der Schicht aus dem Polymeren A auf ihrer Oberfläche besitzt ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften und eine gute Wasserfestigkeit und behält ihr glattes Aussehen auch in einer Umgebung mit hohen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit.

· 8 ·

Durch den Aufbau aus mehreren Schichten sind außerdem ihre mechanischen Festigkeitswerte, also Schlagzähigkeit, Reißfestigkeit u.dgl., wesentlich verbessert.

Die Verstreckbarkeit einer Bahn aus der Verbundfolie, die aus durch Extrudieren aufgetragenen Schichten A und B und einer längsverstreckten Schicht C besteht, in einem Streckrahmen ist wesentlich verbessert, im Vergleich zu einer Folie, die nur aus dem Polymeren A besteht.

Wenn man die aus dem Polymeren A bestehende Oberfläche der Folie durch Extrudieren oder Verkleben mit einer heißsiegelfähigen Schicht versieht, wie z.B. einer Schicht aus Polyäthylen oder einem Äthylen-Propylen-Mischpolymerisat, besitzt die entsprechende Verbundfolie außer der Heißsiegelfähigkeit auch noch eine bessere Wasserbeständigkeit und bleibt daher bei Wassereinwirkung leichter glatt und löst sich auch bei hohen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit nicht in ihre Schichten auf.

Eine Verbundfolie, welche aus einer mit einer Corona behandelten, biaxial orientierten Polypropylenfolie besteht, auf die man zuerst durch Extrudieren eine Schicht

- 9 -

aus einem verseiften Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat und dann eine Schicht aus Polyäthylen aufgebracht hatte, gleicht in ihrer Struktur der Verbundfolie gemäß der vorliegenden Erfindung, besitzt jedoch nur ungenügende Gasbarriere-Eigenschaften und Wasserfestigkeit, da die Schicht aus dem verseiften Äthylen/Vinylacetat-Mischpolymerisat nicht orientiert ist und die einzelnen Schichten nicht fest genug aneinander haften. Daher verschlechtert sich die Ebenheit der Folienoberfläche, wenn man sie bei hoher Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit lagert oder wenn man sie zur Verpackung wasserhaltigen Materials verwendet.

Das Polymere A hat gemäß der vorliegenden Erfindung einen Gehalt von 20 bis 50 Mol-Prozent, vorzugsweise zwischen 25 und 40 Mol-Prozent, an Äthyleneinheiten und einen Verseifungsgrad von mehr als 90%, vorzugsweise oberhalb 95%; eine Folie dieser Zusammensetzung läßt sich im geschmolzenen Zustand extrudieren und behält ihre ausgezeichnete Gasundurchlässigkeit. Die Grenzviskositätszahl des Polymeren A, gemessen in einer Lösungsmittelmischung aus 85 Gewichts-Prozent Phenol und 15 Gewichts-Prozent Wasser, liegt zwischen 0,07 und 0,17 l/g, bevorzugt zwischen 0,09 und 0,15 l/g.

- 10. -

Wenn die Grenzviskositätszahl des verseiften Polymeren unter 0,07 l/g fällt, so ist die Schicht aus diesem Polymeren innerhalb des Folienverbundes spröde und bildet bei der Verstreckung leicht Risse, durch welche die Gasundurchlässigkeit und Wasserfestigkeit der Verbundfolie beeinträchtigt werden. Wenn die Grenzviskositätszahl mehr als 0,17 l/g beträgt, nähert sich die Extrusionstemperatur der Zersetzungstemperatur des Polymeren. Dadurch entstehen Lufteinschlüsse in der Schicht oder an den Grenzflächen zwischen den Schichten, durch welche die Gefahr erhöht wird, daß die Folie beim Verstrecken delaminiert oder abreißt.

Je nach der Verwendung, für die die Verbundfolie gemäß der Erfindung vorgesehen ist, können dem Polymeren A noch Zusätze wie Stabilisatoren, Antioxydationsmittel, Weichmacher, Füllmittel, Kristallisierungsmittel, Schmiermittel, antistatische Mittel und dgl. zugesetzt werden. Auch eine Mischung mit anderen Polymeren ist möglich, solange dadurch die Eigenschaften des Polymeren A nicht allzu sehr verändert werden.

Das in der vorliegenden Erfindung ebenfalls beschriebene modifizierte Polyolefin (im folgenden als "Polymer B" be-

AA.

zeichnet) enthält funktionelle polare Gruppen. Gemäß der Erfindung können folgende Verbindungen als Polymeres B verwendet werden:

1. Polyolefine, z.B. Polypropylen, Polyäthylen und dgl., die mit mindestens einem Monomer aus der Gruppe der α, β -äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide und Säureimide, ppropfpolymerisiert sind.
2. Mischpolymerisate von Äthylen mit Acrylsäure, Methacrylsäure, α, β -ungesättigten Carbonsäuren, und/oder deren Metallsalzen.
3. Mit α, β -ungesättigten Carbonsäuren und/oder deren Alkylestern oder Säuremetallsalzen ppropfpolymersierte Polyolefine.
4. Verseifte Mischpolymerisate, die mit einem Monomer der oben genannten ungesättigten Säuren ppropfpolymerisiert sind.

Die unter 1. und 2. genannten Polymerisate werden vorzugs-

12.

weise für die vorliegende Erfindung verwendet.

Beispiele für geeignete Polymere B sind insbesondere zu weniger als 1,0 Gewichts-Prozent mit α , β -äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren (vorzugsweise Maleinsäureanhydrid) pffropfpolymerisierte Polyolefine, wie z.B. Polypropylen, Mischpolymerisate aus Äthylen und Propylen, Polyäthylen und dgl.

Die biaxial verstreckte Polypropylenschicht besteht aus einem Polypropylen (im folgenden als "Polymer C" bezeichnet), das entweder ein Homopolymerisat von Propylen ist oder ein Mischpolymerisat aus Propylen und Äthylen, Buten, Hexen und/oder anderen α -Olefinen.

Die Grenzviskositätszahl des Polymeren C, gemessen in Tetralin bei einer Temperatur von 135°C, liegt zwischen 1,6 und 2,7 dl/g, vorzugsweise zwischen 1,8 und 2,3 dl/g, und der isotaktische Index liegt zwischen 85 und 99%, vorzugsweise zwischen 90 und 98%.

Eine Beimischung von anderen Polymeren, wie z.B. Polyäthylen, Poly-4-methyl-penten-1, Polyterpen, von Naphtha hergeleiteten hydrierten Petroleumharzen, Mischpolymerisaten aus Äthylen und Vinylacetat, Polymerem B und dgl. ist möglich, solange dadurch die Eigenschaften des

. 13 .

Polymeren C nicht zu stark verändert werden.

Je nach dem Verwendungszweck können auch noch Zusätze, wie z.B. Antioxydationsmittel, antistatische Mittel, fein verteilte anorganische Substanzen, Pigmente, Weichmacher, organische Schmiermittel und dgl. zugegeben werden.

Die Dicke der Schicht aus dem Polymeren A wird bestimmt durch die angestrebte Gasundurchlässigkeit der fertigen Verbundfolie und beträgt in den meisten Fällen weniger als 15µm, vorzugsweise zwischen 1 und 10µm, da die Verbundfolie gemäß der Erfindung im Vergleich zu den gebräuchlichen Laminaten ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften besitzt.

Wenn die Dicke der Schicht aus dem Polymeren C weniger als das fünf-fache der Dicke der Schicht aus dem Polymeren A beträgt, so verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften und die Dimensionsbeständigkeit der Folie bei hohen Temperaturen. Wenn die Dicke der Schicht aus dem Polymeren C mehr als das 40-fache der Dicke der Schicht aus dem Polymeren A beträgt, so vermindert sich die Heißsiegelfestigkeit eines Verpackungsmaterials, bei dem auf der Schicht aus dem Polymeren A eine heißsiegelfähige

. 14.

Schicht aufgebracht ist. Da hierdurch die Geschwindigkeit z.B. bei der Beutelherstellung beeinträchtigt wird, vermindert sich die Produktivität.

Wenn die Dicke der Schicht aus dem Polymeren B weniger als 5% der Dicke der Schicht aus dem Polymeren A beträgt, so ist die Haftfestigkeit der beiden Schichten ungenügend und die Verbundfolie neigt zum delaminieren, wenn sie bei hoher Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit gelagert wird.

Wenn die Dicke der Schicht aus dem Polymeren B die Dicke der Schicht aus dem Polymeren A übertrifft, ist zwar die Haftfestigkeit der Schichten ausreichend, aber da die Schicht aus dem Polymeren B zu dick ist, leidet die Transparenz des Folienverbundes, wenn man z.B. Folienabfälle oder Saumstreifen wiederverwendet, was normalerweise bei der Folienherstellung üblich ist.

Die Verbundfolie gemäß der Erfindung kann nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Es soll jedoch keine Einschränkung auf dieses Verfahren bestehen.

Polymeres A und Polymeres B werden in verschiedenen Extrudern aufgeschmolzen und miteinander auf eine in einer Richtung orientierte Folie aus dem Polymeren C extrudiert,

15.

und zwar entweder durch einen Adapter, der in der Zuleitung vor einer einfachen Verteilerdüse angeordnet ist, oder durch eine doppelte Verteilerdüse.

Die Dicke der Schicht aus dem Polymeren A zu der Dicke der Schicht aus dem Polymeren B entspricht etwa dem Verhältnis $A : B = 1 : 1-0,05$.

Andererseits kann man auch das Polymere C in einem anderen Extruder aufschmelzen und auf einer Gießtrommel abkühlen, um so eine unverstreckte Folie herzustellen, welche anschließend bei Temperaturen zwischen 90 und 150°C, vorzugsweise zwischen 110 und 140°C, auf das 3- bis 10-fache, vorzugsweise das 4- zu 7-fache, ihrer ursprünglichen Länge in der Längsrichtung verstreckt wird. Auf die so hergestellte, in einer Richtung verstreckte Folie aus dem Polymeren C werden dann durch Extrudieren Schichten aus dem Polymeren A und aus dem Polymeren B aufgebracht, so daß sich die Reihenfolge A-B-C ergibt.

Bei der Laminierung sollten die auf die Schicht aus dem Polymeren C aufgetragenen Schichten aus den Polymeren A und B vorzugsweise weniger breit sein als die Breite zwischen einander gegenüberliegenden Klappen des Streckrahmens, um so den Anteil am Polymeren A und Polymeren B

· 16.

in den gesäumten Folienrändern zu verringern.

Um eine gute Verstreckbarkeit zu erzielen, kann das Polymere A bei der Extrusion Wasser enthalten, vorzugsweise eine Menge von 1 bis 10 Gewichts-Prozent, oder aber die kaschierte Folie kann noch einmal durch heißes Wasser oder heißen Wasserdampf geführt werden.

Anschließend wird die kaschierte Folie auf Temperaturen zwischen 120 und 180°C, vorzugsweise zwischen 140 und 165°C, erhitzt, auf das 5- bis 15-fache, vorzugsweise auf das 7- bis 12-fache, ihrer ursprünglichen Breite quer-verstreckt, und dann bei einer Temperatur zwischen 130°C, vorzugsweise zwischen 140°C, und einer Temperatur 5°C unterhalb des Schmelzpunktes des Polymeren A thermofixiert. Die Gasundurchlässigkeit, Wasserfestigkeit und weitere Eigenschaften der Verbundfolie werden durch die Verstreckung und Thermofixierung wesentlich verbessert, und die Verbesserung ist sogar noch beträchtlicher, wenn das Polymere A bei der Verstreckung Wasser enthält.

Wenn die für die Thermofixierung angewendete Temperatur höher ist als 5°C unterhalb des Schmelzpunktes des Polymeren A, werden nicht nur die guten physikalischen

- 17.

Eigenschaften der Verbundfolie, ihre mechanischen Eigenschaften, ihre Gasundurchlässigkeit, ihre Wasserfestigkeit usw., beeinträchtigt, sondern die Verbundfolie neigt auch zum Abreißen während der Thermofixierung. Wenn die für die Thermofixierung angewendete Temperatur niedriger als 130°C ist, bringt die Thermofixierung keinen erkennbaren Effekt.

Ebenso können die Schichten aus dem Polymeren A und Polymeren B auch auf eine in der Querrichtung verstreckte Folie aus dem Polymeren C extrudiert und die so hergestellte Verbundfolie dann in der Längsrichtung verstreckt werden.

Die Angabe, daß die Schichten aus den Polymeren A und B "im wesentlichen nur in einer Richtung orientiert sind" hat die folgende Bedeutung:

Schichten aus den Polymeren A und B erfahren durch einen Streckprozeß normalerweise eine molekulare Orientierung. Wenn die Verstreckungstemperatur der kaschierten Folie jedoch höher ist als der Schmelzpunkt des Polymeren B, schmilzt die Schicht aus dem Polymeren B und fängt an zu fließen, wobei sie ihre molekulare Orientierung verliert.

-18-

Wenn die für die Thermofixierung eingesetzte Temperatur höher ist als die Relaxationstemperatur der Polymeren A und B, neigt die molekulare Orientierung der Polymeren A und B dazu zu verschwinden. Aus diesen Gründen werden für die vorliegende Erfindung diese spezifischen Bedingungen für die Verstreckung und/oder die Thermofixierung vorgeschrieben.

Die Eigenschaften der Verbundfolie gemäß der vorliegenden Erfindung werden nach den folgenden Methoden bestimmt:

1. Sauerstoffdurchlässigkeit ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$ - Material in Blattform).

Es wurde der Sauerstoff-Durchgängigkeitsapparat "Oxy-Tran 100" der Firma Modern Controls Inc., USA, verwendet. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% durchgeführt, und es wurde eine Folienprobe benutzt, die man bereits vorher einen Tag lang bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% aufbewahrt hatte.

2. Wasserfestigkeit

Die Verbundfolie wird 30 Min. lang in Wasser von 90°C

- 19.

gekocht. Danach wird das Aussehen der Verbundfolie geprüft und nach folgenden Gesichtspunkten beurteilt:

- Gut : Die Ebenheit der Oberfläche der Verbundfolie vor und nach dem Kochtest ist unverändert.
- △ Mangelhaft : Die Ebenheit der Folienoberfläche verändert sich leicht.
- × Schlecht : Die Ebenheit der Folienoberfläche ist wesentlich verändert.

3. Schrumpfverhalten unter Wärmeeinfluß

Eine Verbundfolie wird 15 Min. lang in einen Ofen gelegt, dessen Temperatur auf 120°C eingestellt wurde, und anschließend werden die Veränderungen in den Abmessungen der Folie bestimmt.

4. Heißsiegelfestigkeit

Die aus dem Polymeren A bestehende Schicht der Verbundfolie wird so mit einem Polyurethankleber beschichtet, daß die gebildete Schicht $0,5 \text{ g/m}^2$ wiegt. Anschließend wird eine 40µm starke Folie aus einem Polyäthylen niedriger Dichte auf die mit dem Verankerungsmittel beschichtete Folie aufkaschiert. Die Heißsiegelfestigkeit wird festgestellt, indem man

- 20 -

die durch Verkleben aufkaschierte Folie durch Heißsiegeln (mit sich selbst) verbindet, wozu man bei einem Druck von 1 kg/cm^2 0,5 Sek. lang eine Temperatur von 140°C einwirken läßt.

Beispiel 1

Polymeres A: Man verwendet ein verseiftes Mischpolymerisat mit 33 Mol-Prozent Äthyleneinheiten, einem Verseifungsgrad von 99 Mol-Prozent, einer Grenzviskositätszahl von 0,12 l/g und einem Schmelzpunkt von 178°C .

Polymeres B: Man verwendet ein Polypropylen mit einer Grenzviskositätszahl von 2,2 dl/g und einem isotaktischen Index von 97%, das zu 0,4 Gewichts-Prozent mit Maleinsäureanhydrid ppropfpolymerisiert war.

Polymeres C: Man verwendet ein Polypropylen mit einer Grenzviskositätszahl von 2,2 dl/g und einem isotaktischen Index von 97%.

Man extrudierte das Polymere C bei einer Temperatur von 285°C und stellte Gießfolien von $800\mu\text{m}$ und $1200\mu\text{m}$ (für die Folie Nr. 2) Dicke her. Mit Hilfe von Streckwalzen verstreckte man die Gießfolie in der Längsrichtung auf das

- 21.

fünf-fache ihrer ursprünglichen Länge. Die Polymeren A und B schmolz man in getrennten Extrudern auf, extrudierte sie bei 240°C gemeinsam durch einen in der Zuführung zu einer einfachen Verteilerdüse angeordneten Adapter, und kaschierte sie in der Reihenfolge A/B/C auf die in einer Richtung verstreckte Trägerfolie aus dem Polymeren C.

Das Dickenverhältnis zwischen den Schichten A und B konnte über die Umdrehungsgeschwindigkeit der Extruderschnecke eingestellt werden.

Man beaufschlagte die Oberfläche der Schicht aus dem Polymeren A mit Wasserdampf von 105°C und stellte den Wassergehalt der Schicht A auf 8 Gewichts-Prozent ein.

Anschließend wurde die kaschierte Folie unter Verwendung eines Streckrahmens in der Querrichtung auf das 8-fache ihrer ursprünglichen Breite verstreckt und schließlich bei einer Relaxation von 5% in der Querrichtung bei 160°C fixiert. Die Gasbarriere-Eigenschaften und physikalischen Eigenschaften der so hergestellten Verbundfolie sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die Verbundfolien gemäß der vorliegenden Erfindung (Folien

. 22.

1 bis 4) zeichneten sich durch gute Gasundurchlässigkeit aus. Was die Ebenheit der Oberfläche nach dem Kochtest betrifft, waren die Folien fehlerfrei, hatten eine gute Wasserfestigkeit, und waren auch bei höheren Temperaturen maßstabil. Die Folie Nr. 5 besaß nur unzureichende Wasserfestigkeit, weil die Schicht aus dem Polymerisat B zu dünn war.

Die Heißsiegelfestigkeit der Verbundfolien gemäß der Erfindung (Folien Nr. 1 bis 4) betrug zwischen 1,0 und 1,2 kg/cm. Die Folie Nr. 5 hatte jedoch nur eine unzureichende Heißsiegelfestigkeit (130 g/cm) und war für eine praktische Anwendung ungeeignet, da die Verbundfolie delaminierte.

Bei der Folie Nr. 6 schrumpften die Schichten unter dem Einfluß der Hitze und die Folie neigte dazu sich zu kräuseln, weil die Schicht aus dem Polymeren C zu dünn war. Da die Folie Nr. 6 sich bei der Laminierung und bei der Heißsiegelung schwerer verarbeiten liess, ist sie für die Verwendung als Verpackungsmaterial nicht besonders gut geeignet.

23.

TABELLE 1

Nr. der Folie	Dicke der Verbundfolie			Sauerstoff- durchlässig- keit $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$	Wasser- festigkeit	Schrumpf bei Erhitzung (%)	
	A	B	C			längs	quer
1	2	2	20	1 : 1 : 10	6,6	3,3	0,4
2	2	2	30	1 : 1 : 15	6,5	3,4	0,3
3	4	1	20	1 : 0,25 : 5	3,2	3,0	0,7
4	4	0,3	20	1 : 0,075 : 5	3,3	3,0	0,8
5	4	0,16	20	1 : 0,04 : 5	3,3	3,1	0,8
6	4	1	10	1 : 0,25 : 2,5	3,3	3,1	2,5

709819/0895

• 24.

Beispiel 2

Polymeres A: Man verwendete ein verseiftes Mischpolymerisat mit 28 Mol-Prozent Äthyleneinheiten, einem Verseifungsgrad von 99 Mol-Prozent, einer Grenzviskositätszahl von 0,15 l/g, und einem Schmelzpunkt von 179°C.

Polymeres B: Man verwendete ein Polyäthylen mit einem Schmelzindex von 0,8 g/10 Min., und einer Dichte von 0,93 g/cm³, das mit Maleinsäureanhydrid (0,5 Gewichts-Prozent) ppropfpolymerisiert worden war.

Polymeres C: Man verwendete ein Polypropylen-Mischpolymerisat mit 0,7 Gewichts-Prozent Äthyleneinheiten, einer Grenzviskositätszahl von 2,0 dl/g und einem isotaktischen Index von 96 Gewichts-Prozent.

Man extrudierte das Polymere C bei 280°C auf eine auf 30°C gekühlte Gießtrommel, und stellte eine Gießfolie von 800µm Dicke (für die Folien Nr. 7 bis 12) und eine Gießfolie von 1 800µm Dicke (für die Folie Nr. 13) her. Die Folie wurde anschließend bei 120°C auf das fünf-fache ihrer ursprüng-

- 25 -

lichen Länge in der Längsrichtung verstreckt. Das Polymere A, das einen Wassergehalt von 3 Gewichts-Prozent hatte und das Polymere B wurden bei 200°C coextrudiert und in der Reihenfolge A/B/C auf die in einer Richtung verstreckte Folie aus dem Polymeren C aufkaschiert.

Die so hergestellte Verbundfolie wurde anschließend in der Querrichtung auf das fünf-fache ihrer ursprünglichen Breite verstreckt und bei verschiedenen Temperaturen fixiert, wozu man einen Streckrahmen benutzte und eine Relaxation von 1% in der Querrichtung zuließ. Die Eigenschaften der Verbundfolie sind aus der folgenden Tabelle 2 zu ersehen.

TABELLE 2

Nr. der Folie	Dicke der Verbundfolie		Dickenverhältnis			Temperatur bei der Thermo-fixierung (°C)	Sauerstoff-durchlässig-keit $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$	Wasser-festigkeit	
	Dicke der Schichten	A	B	C					
	A	(μm) B	C	A	B	: C			
7	1	1	20	1	1	: 20	160	13,0	○
8	1	1	20	1	1	: 20	140	13,3	○
9	1	1	20	1	1	: 20	130	13,7	○
Ver-gleichs-beispiel	4	1	20	1	0,25	: 5	keine Fixierung	105,0	X
	1	1	20	1	1	: 20	100	32	$\Delta \sim X$
	1	1	20	1	1	: 20	keine Fixierung	35	X
12	1	4	20	1	4	: 20	140	13,2	○
13	1	1	45	1	1	: 45	140	13,0	○

. 24.

Die Verbundfolien gemäß der vorliegenden Erfindung (Folien Nr. 7 bis 9), die bei Temperaturen oberhalb 130°C fixiert worden waren, zeigten gute Gasundurchlässigkeit und Wasserfestigkeit.

Die Folien Nr. 10 und 11 hatten nur eine mangelhafte Gasundurchlässigkeit und Wasserfestigkeit, weil keine Thermofixierung durchgeführt wurde oder die angewendeten Temperaturen nicht hoch genug waren, um diese Eigenschaften zu verbessern.

Folie Nr. 12 hatte eine dicke Schicht aus dem Polymeren B und eignete sich daher nicht zur Wiederverwendung der abgesäumten Ränder oder von Folienabfällen. Bei einem entsprechenden Test zeigte die Folie Nr. 12, bei der der Schicht aus dem Polymeren C 50 Gewichts-Prozent von Folienabfällen der Folie Nr. 12 zugesetzt worden waren, eine schlechte Transparenz und eine Trübung von 15%, während eine Folie Nr. 12, die ohne den Zusatz von Folienabfällen hergestellt worden war, eine gute Transparenz und nur eine Trübung von 2,8% aufwies.

Andererseits war bei einer Folie Nr. 7, die in der gleichen Weise mit Folienabfällen vermischt worden war, die

. 28.

Transparenz gut und die Trübung betrug nur 3,0%. Bei der Folie Nr. 13 war die Heißsiegelfestigkeit mangelhaft (150 g/cm), weil die Schicht aus dem Polymeren C zu dick war. Zur Herstellung einer guten Siegelfestigkeit waren zu lange Heißsiegelzeiten erforderlich.

Vergleichsbeispiel

Eine 20µm dicke, biaxial verstreckte Folie aus dem Polymeren C gemäß Beispiel 1 wurde mit einer Corona-Entladung behandelt. Anschließend wurden auf die behandelten Seite der Folie aus dem Polymeren C Schichten aus den Polymeren A und B aufextrudiert, so daß eine Verbundfolie des Typs A/B/C (4/1/20µm) ähnlich der Folie 3 entstand. Es war sehr schwierig, die Schichten A/B gleichmäßig auf die Schicht C aufzuextrudieren. Die Sauerstoffdurchlässigkeit dieser Verbundfolie betrug $105 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$ (Material in Blattform). Bei einem Kochtest wurde ein Aufspalten der Folie zwischen den Schichten B und C beobachtet.